

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2002年 7月16日  
Date of Application:

出願番号                      特願2002-207319  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP 2002-207319]

出願人                      東洋紡績株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号    出証特2003-3055868

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0534

【提出日】 平成14年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社  
                                総合研究所内

    【氏名】 和田 通

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社  
                                総合研究所内

    【氏名】 本井 慶一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社  
                                本社内

    【氏名】 田中 眞知子

【特許出願人】

    【識別番号】 000003160

    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

    【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** I R アブレーション用積層体**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 少なくとも、基材および I R アブレーション層を有するアブレーション用積層体であって、前記アブレーション層が、I R 吸収性金属層を含むことを特徴とする I R アブレーション用積層体。

**【請求項 2】** 基材と I R 吸収性金属層との間に非 I R 感受性高分子樹脂層を有している請求項 1 記載の I R アブレーション用積層体。

**【請求項 3】** I R 吸収性金属層が金属蒸着層である請求項 1 または 2 記載の I R アブレーション用積層体。

**【請求項 4】** 基材とは反対側の I R アブレーション層上に、離型層が存在している請求項 1 記載の I R アブレーション用積層体。

**【発明の詳細な説明】****【 0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、コンピュータ製版技術により凸版印刷版やレリーフ版を製造する際に使用される I R アブレーション用積層体に関する。

**【 0 0 0 2】****【従来の技術】**

近年、凸版やフレキソ印刷の分野において、デジタル画像形成技術としても知られているコンピュータ製版技術（コンピュータ・トゥ・プレート（C T P）技術）は、極めて一般的なものとなってきている。C T P 技術では、感光性印刷版の重合するべきでない領域を覆うために従来から使用されている写真マスク（フォトマスクやネガフィルムともいう）は、印刷版内で形成統合されるマスクに取って代わられている。このような統合マスクを得るための方法として、市場には 2 つの技術が存在する。一つは感光性印刷原版上にインクジェットプリンターでマスクを印刷する方法であり、もう一つは感光層上に紫外線に対して実質的に不透明で（即ち紫外線を実質的に通さない）、かつ、I R レーザの照射により融除可能な層（この層は、一般に「I R アブレーション層」や「赤外融除層」等と呼

ばれており、本明細書では「I R アブレーション層」と呼ぶこととする。) を設け、当該層に I R レーザで画像形成をすることでマスクを形成する方法である。これらの技術を用いることで画像 (マスク) が版上に直接形成され、次の工程で当該画像 (マスク) を介して紫外線が照射され、製版へといたる。

#### 【0003】

なお、C T P 技術はネガフィルムが必要でないという利便性を有するだけでなく、ネガフィルムを使用する従来技術に比べて遙かに高い解像度を与え得る。このような C T P 技術の従来技術に対する優位性の詳細な議論は、例えば”Deutscher Drucker, Nr. 21/3.6.99, w12-w16頁”に記載されている。

#### 【0004】

ところで、上記 I R アブレーション層を有する感光性印刷原版において、I R アブレーション層には、一般に、高分子バイндаにカーボンブラックを多量に含有させた組成物が使用されている。また通常、I R アブレーション層上には、原版の保存時や取り扱いの際に I R アブレーション層の保護のためにカバーフィルムが設けられており、このカバーフィルムは I R レーザの照射前または I R レーザの照射後 (通常、主露光後、現像前の時点) に除去される。しかし I R アブレーション実施後、紫外線で主露光し、現像液で現像する際にカーボンブラックが現像液へ移行して現像液が汚れやすく、現像液を一回の製版作業毎に交換しなければならず、これが印刷コストの上昇の原因になっている。

#### 【0005】

そこで、上記従来の問題が解消されて、高品位の印刷画像が得られ、しかも、現像液の汚れを低減できること、および種々の感光性樹脂層に対しても応用できるような I R アブレーション用積層体が要望されていた。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑み、従来よりも高品位の印刷画像が得られ、現像時の現像液の汚れを少なくでき、しかも種々の感光性樹脂層に応用できる積層体を提供することを課題とするものである。

#### 【0007】

**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①少なくとも、基材および I R アブレーション層を有する I R アブレーション用積層体であって、前記 I R アブレーション層が、I R 吸収性金属層を含むことを特徴とする I R アブレーション用積層体。②基材と I R 吸収性金属層との間に非 I R 感受性高分子樹脂層を有している前記①記載の I R アブレーション用積層体。③ I R 吸収性金属層が金属蒸着層である前記①記載の I R アブレーション用積層体。④基材とは反対側の I R アブレーション層上に、離型層を有している前記①記載の I R アブレーション用積層体である。

**【0008】****【発明の実施の形態】**

図 1 は本発明 I R アブレーション用積層体の一実施態様例の断面図であって、基材 1、非 I R 感受性高分子樹脂層 2 および I R アブレーション層である I R 吸収性金属 3 からなり、図 2 は、さらに離型層 4 が積層されている例の断面図である。また、図 3 は、本発明 I R アブレーション用積層体を感光性樹脂版に応用した例であり、感光性樹脂層 5 の上に図 1 で示す I R アブレーション用積層体をそのまま積層されているか、あるいは図 2 で示される I R アブレーション用積層体における離型層 4 を剥がして、感光性樹脂層 5 の上に積層されていてもよい。

**【0009】**

本発明における I R アブレーション層は I R 吸収性金属を含むものであり、「I R 吸収性金属」とは、I R を吸収して融除され得る、金属、合金または含金属化合物を意味し、ここでの合金とは、2 種以上の金属元素の融合物だけでなく、2 種以上の金属元素とともに金属元素以外の元素を含む融合物も含む。また、「I R 吸収性金属」は 1 種の材料でも 2 種以上の材料を併用してもよい。

**【0010】**

上記金属の好ましい例としては、Al、Zn、Cu が挙げられる。また、上記合金の好ましい例としては、Ca、Sc、Ti、V、Sb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Ta、W

、Au、BiおよびPbから選ばれる2種以上の金属の合金や、かかる2種以上の金属とともに、さらに非金属元素（炭素、ケイ素等）および／または希土類元素（Nd、Sm、Gd、Tb等）を含む合金、が挙げられる。また、含金属化合物としては、IRを吸収して融除され得るものであれば、金属酸化物、金属窒化物等の各種化合物を使用できるが、それらの中でも、亜クロム酸銅、酸化クロム、アルミン酸コバルトクロム等の暗色無機顔料が好ましい。

なお、IRアブレーション層の破れやキズつきの防止（膜強度）の点から、IR吸収性金属には、金属、合金を用いるのが好ましく、特に好ましくはAl、Zn、Cu、Bi-In-Cu合金であり、とりわけ好ましくはAlである。

#### 【0011】

次に、本発明における非IR感受性高分子樹脂層の構成材料としては、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、両性インターポリマー、アルキルセルローズ、セルローズ系ポリマー（特にヒドロキシプロピルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ニトロセルローズ）、エチレンとビニルアセテートのコポリマー、セルローズアセテートブチレート、ポリブチラール、環状ゴム等が挙げられる。これらは、いずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。なお、両性インターポリマーは米国特許第4,293,635号に記載されているものである。

#### 【0012】

上記例示の材料の中でも、水又は水性媒体で現像できることや、シワの発生等を考慮して、本発明では、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシドが挙げられ、なかでも重合度500～4000、好ましくは1000～3000で、かつ、ケン化度70%以上、好ましくは80～99%、さらに好ましくは80～90%のポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールが望ましい。ここで、変性ポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコールの水酸基と反応性を有する化合物（例えば、カルボキシル基、二重結合、芳香族環等を有する化合物）を二次的に反応させたり、酢酸ビニルと他のビニルモノマーとの共重合体をケン化したりして、末端や主鎖中に

カルボキシ基、カルボニル基、ポリオキシアルキレン基、アセトアセチル基、スルホン基、シラノール基を導入したものである。

#### 【0013】

本発明において、IRアブレーション層は実質的に紫外線（活性光線）を透過させない。すなわち、活性光線に対する光学濃度が2.5を超える値であり、好ましくは3.5を超える値である。

前記光学濃度を有するためには、IR吸収性金属層3の厚みは、70～20000Åが好ましく、特に好ましくは100～8000Å、とりわけ好ましくは100～5000Åである。厚みが70Å未満であると、IRアブレーション後のマスクとしての機能が劣るので好ましくなく、また、2000Åを超えると、画像形成用のIRではアブレーション（融除）することが困難になるので、好ましくない。

#### 【0014】

一方、IRアブレーション層をIR吸収性金属層3と他のIR吸収性物質とで構成する場合、IR吸収性金属層3の厚みは、50～15000Åが好ましく、特に好ましくは70～8000Å、とりわけ好ましくは100～5000Åである。厚みが50Å未満であると、IRアブレーション後のマスクとしての機能が劣るので好ましくなく、また、15000Åを超えると、画像形成用のIRではアブレーション（融除）することが困難になるので、好ましくない。

#### 【0015】

本発明において、さらに離型層あるいは離型層を含んだ離型フィルムを設けてもよく、本発明における離型層は離型性を有する材料を含有していれば、特に限定されるものではない。その中でも、硬化型シリコーン樹脂を含有しているタイプが好ましい。硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコーンタイプ等を使用してもよい。硬化型シリコーン樹脂の種類としては付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等何れの硬化反応タイプでも用いることができる。具体例を挙げると、信越化学工業社製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-856、X-62-

2422、X-62-2461、ダウ・コーニング・アジア社製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、東芝シリコン社製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721、東レ・ダウ・コーニング社製SD7223、SD7226、SD7229、LTC750A等が挙げられる。さらに離型層の剥離性等を調整するために剥離コントロール剤を併用してもよい。

#### 【0016】

なお、前記離型フィルムの場合、フィルムとしてはポリエステルフィルムが好ましく、ポリエステルフィルムに離型層を積層する方法としては、バーコート、リバースロールコート、グラビアコート等、従来より公知の塗工方式を用いることができる。離型層はポリエステルフィルムの片面に積層されていてもよいし、両面に積層されていてもよい。離型層をポリエステルフィルムの片面にのみ積層した場合には、反対面側に帯電防止層、接着層等が積層されてもよい。

離型層の厚みは塗工性の面から、0.01～5  $\mu\text{m}$  が好ましい。離型層の厚みが0.01  $\mu\text{m}$  未満になると、塗工性の面より、安定性に欠ける傾向があり、均一な塗膜を得るのが困難となることがある。一方、5  $\mu\text{m}$  を超えて厚塗りにすると、離型層自体の塗膜密着性、硬化性等が低下する場合がある。

#### 【0017】

次に本発明IRアブレーション用積層体を感光性樹脂版に応用する場合、感光性樹脂層5の上に図1で示すIRアブレーション用積層体をそのまま積層するか、あるいは図2で示されるIRアブレーション用積層体における離型層4を剥がして、感光性樹脂層5の上に積層してもよい。

前記感光性樹脂層5は、エラストマーバインダ等も含む公知の可溶性合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物（以下、架橋剤ともいう）及び光重合開始剤を少なくとも含む組成物の層である。さらに添加剤、例えば可塑剤、熱重合防止剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、香料または酸化防止剤を含んでもよい。

#### 【0018】

前記可溶性合成高分子化合物としては公知の可溶性合成高分子化合物を使用できる。例えばポリエーテルアミド（例えば特開昭55-79437号公報等）、



ポリエーテルエステルアミド(例えば特開昭58-113537号公報等)、三級窒素含有ポリアミド(例えば特開昭50-76055号公報等)、アンモニウム塩型三級窒素原子含有ポリアミド(例えば特開昭53-36555号公報等)、アミド結合を1つ以上有するアミド化合物と有機ジイソシアネート化合物の付加重合体(例えば特開昭58-140737号公報等)、アミド結合を有しないジアミンと有機ジイソシアネート化合物の付加重合体(例えば特開平4-97154号公報等)などが挙げられ、そのなかでも三級窒素原子含有ポリアミドおよびアンモニウム塩型三級窒素原子含有ポリアミドが好ましい。

#### 【0019】

また、エラストマーバインダの場合は、単一のポリマーでも、ポリマー混合物でもよい。また、疎水性のポリマーでも、親水性のポリマーでも、疎水性のポリマーと親水性のポリマーの混合物でもよい。疎水性ポリマーとしては、ブタジエンゴム、イソプレングム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレ-スチレンブロックコポリマー、ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、クロロスルホン化ポリエチレン、ブタジエン-(メタ)アクリル酸エステルコポリマー、アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸エステルコポリマー、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、シリコーンゴム、ウレタンゴムが好適である。これらはそれぞれを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。親水性ポリマーとしては、 $-COOH$ 、 $-COOM$  ( $M$ は1価、2価、或いは3価の金属イオンまたは置換または無置換のアンモニウムイオン)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸エステル基などの親水基を有するものが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸またはその塩類の重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、 $-COOM$ 基を有するポ

リウレタン、-COOM基を有するポリウレアウレタン、-COOM基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。これらはそれぞれを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0020】

また、前記において、好適に用いられる光重合性不飽和化合物としては、多価アルコールのポリグリシジルエーテルとメタアクリル酸およびアクリル酸との開環付加反応生成物であり、前記多価アルコールとして、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、フタル酸のエチレンオキサイド付加物などが挙げられ、そのなかでもトリメチロールプロパンが好ましい。

#### 【0021】

可溶性合成高分子化合物がエラストマーバインダの場合、好適に用いられる光重合性不飽和化合物としては、重合性印刷版の製造に使用でき且つエラストマーバインダと相溶性である慣用の重合可能なエチレン性モノ又はポリ不飽和有機化合物である。当該化合物の例としては、スチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*s*o*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*s*o*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、*n*-トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコ

ールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、2, 3-ジクロロプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコール（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールアリルオキシジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジシクロペンチルジメチレンジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタデカンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチルジ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジビ

ニルベンゼン、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、オリゴブタジエン（メタ）アクリレート、オリゴイソプレン（メタ）アクリレート、オリゴプロピレン（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。これらはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0022】

光開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類などが挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-アリルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントンなどが挙げられる。これらはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

なお、本発明における感光性樹脂層は、可溶性合成高分子化合物、重合性化合物及び光開始剤以外に、添加剤、例えば、可塑剤、熱重合防止剤、染料、酸化防止剤等を含んでもよい。

#### 【0023】

前記感光性樹脂層は、各成分の材料を適宜変更することにより、水溶性現像液、半水溶性現像液又は有機溶剤性現像液に可溶或いは分散するものに調製できるが、水又は水性媒体で現像できるものとするのが好ましい。また、かかる水又は水性媒体で現像できる感光性樹脂層とする場合、具体的には、EP-A767407号公報、特開昭60-211451号公報、特開平2-175702号公報、特開平4-3162号公報、特開平2-305805号公報、特開平3-228060号公報、特開平10-339951号公報等に記載されている感光性樹脂層に相当するものとするのが好ましい。

#### 【0024】

本発明における基材 1 は、感光性樹脂版に応用するとカバーフィルムとなるものであり、該カバーフィルムは原版の貯蔵および取り扱いの間に I R アブレーション層の保護のために設けられるものであり、I R 照射前または I R 照射後に除去（剥離）される。

#### 【0025】

本発明において、基材 1（カバーフィルム）の構成材料としては、ポリアミド；ポリビニルアルコール；エチレンとビニルアセテートとのコポリマー；両性インターポリマー；ヒドロキシアルキルセルローズ、セルローズアセテートのようなセルローズ系ポリマー；ポリブチラール；環状ゴム等が好適である。ここで、両性インターポリマーは米国特許第 4, 293, 635 号に記載されているものである。当該材料はいずれか 1 種を単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。また、ニトロセルローズとニトログリセリンのような自己酸化性化合物；アルキルセルローズ（例、エチルセルローズ）、ポリアクリル酸およびそのアルカリ金属塩のような非自己酸化性ポリマー；ポリアセタール；ポリイミド；ポリカーボネート；ポリエステル；ポリエチレン、ポリブチレンのようなポリアルキレン；ポリフェニレンエーテル；ポリエチレンオキサイド；ポリラクトンおよびこれらの組合せ等も使用できる。

#### 【0026】

また前記以外に、基材（カバーフィルム）の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ナイロン 6、ナイロン 4、ナイロン 66、ナイロン 12、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド等が好適である。これらはいずれかを単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。また、これらに他の有機重合体を少量共重合したり、ブレンドしたりしてもよい。

#### 【0027】

支持体の厚みは 10～300  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に好ましくは 10～200  $\mu\text{m}$  である。

## 【0028】

本発明において、前記支持体は、可撓性を有し、かつ、寸法安定性に優れた材料が好ましく用いられ、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、或いはポリカーボネートを挙げることができる。支持体の厚みは $50 \sim 350 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 250 \mu\text{m}$ が原版の機械的特性、形状安定性あるいは印刷版製版時の取り扱い性等から好ましい。また、必要により、支持体と感光性樹脂層との接着を向上させるために、この種の目的で従来から使用されている公知の接着剤を表面に設けてもよい。

## 【0029】

本発明 I R アブレーション用積層体を作成する方法としては特に限定されないが、基材（カバーフィルム）に塗布、スプレーコーティング等で非 I R 感受性高分子樹脂層を形成後、これに続けて真空蒸着、スパッタリング等で I R 吸収性金属層を形成して他方の積層体を形成することにより得ることができる。

## 【0030】

また、前記感光性印刷原版を作製する方法としては、一般的には、支持体上に塗布、スプレーコーティング等で感光性樹脂層を形成するか、若しくは、市販の感光性印刷版から保護フィルムを剥がすことで一方の積層体を作成し、さらにこれとは別に、前記本発明 I R アブレーション用積層体を形成し、これら 2 つの積層体をヒートプレス機等を用いてラミネートすることにより作製することができる。ラミネート条件は、温度を室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ とし、圧力を $20 \sim 200 \text{ kg 重}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 150 \text{ kg 重}/\text{cm}^2$ とするのがよい。

## 【0031】

前記感光性樹脂原版からの印刷版の作製は以下のようにして行う。

カバーフィルムを剥がした後、または、残したまま、I R アブレーション層に I R レーザによる画像照射を行いことで I R アブレーションを実施し、感光性樹脂層上にマスクを形成する。適当な I R レーザの例としては、ND/YAG レーザ（ $1064 \text{ nm}$ ）又はダイオードレーザ（例、 $830 \text{ nm}$ ）を挙げることがで

きる。コンピュータ製版技術に適当なレーザシステムは、市販されており、例えばダイオードレーザシステムOmniSetter（登録商標）（Fa. Misomex；レーザ波長：830nm；作業幅：1800mm）或いはND/YAGレーザシステムDigilas（登録商標）（Fa. Schepers）を挙げることができる。これらは、それぞれ感光性印刷原版を保持する回転円筒ドラム、IRレーザの照射装置およびレイアウトコンピュータを含む。画像情報は、レイアウトコンピュータからレーザ装置に直接移される。

#### 【0032】

次に、上記のようにして、マスクをIRアブレーション層に書き込んだ後、感光性印刷版にマスクを介して化学線进行全面照射する。これはレーザシリンダ上において直接行うことが有利である。或いは、版を、レーザ装置から取り外し、慣用の平板な照射ユニットで照射してもよい。照射工程の間、感光性樹脂層は上記マスクの形成工程（融除工程）で露出した領域において重合し、一方照射光を通さないIRアブレーション層によりなお被覆されているIRアブレーション層領域では、重合は起こらない。活性光線の照射は、慣用の真空フレームで酸素を除去して行うことも可能であるが、大気酸素の存在下に行うことが有利である。

#### 【0033】

上記のようにして活性光線が照射された版は、現像工程に供される。現像工程は、慣用の現像ユニットで実施することができ、版の性質に応じて、水、有機溶剤またはこれらの混合物を使用することができる。現像の間に、感光性樹脂層の非重合領域及びIRアブレーション層の残留部は除去される。IRアブレーション層を1種の溶剤又は溶剤混合物でまず除去し、別の現像剤で感光性樹脂層を現像することも可能である。現像工程後、得られた印刷版は乾燥させる。版の乾燥条件は、例えば、45～80℃で5分～4時間である。乾燥後に、幾つかの後処理操作をさらに行ってもよい。例えば、印刷版を非粘着性にするために、殺菌灯の照射又はBr<sub>2</sub>による処理を行うことができる。

#### 【0034】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明

はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### アブレーション層の作製

ケミカルマット処理を施したPETフィルム（原反は東洋紡績製のE5002で厚さ $125\mu\text{m}$ ）にポリビニルアルコール（日本合成化学工業製ゴーセノールAH-26）／プロピレングリコール（旭電化製）／界面活性剤（第一工業製葉製エパン740）／純水＝8.75g／8.75g／0.01g／332.5gの比率で溶解した水溶液をバーコーター#26で塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ 、3分間乾燥して、乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ の塗膜を形成し、次いで、この塗膜の面に、真空蒸着法により、アルミニウムを $800\text{\AA}$ の厚みに蒸着した。この時の光学濃度（OD）は3.5であった。この光学濃度（OD）は白黒透過濃度計DM-520（大日本スクリーン（株）製造）によって測定した。

#### 【0035】

##### 参考例 1

##### 原版の作製

厚さ $250\mu\text{m}$ のPETフィルム支持体（東洋紡績製E5002）、感光性樹脂層、ポリビニルアルコール層およびPET保護フィルムから構成される感光性印刷版（プリンタイトEF95GC（東洋紡績製））のPET保護フィルムを剥離し、更に下層のポリビニルアルコール層を感光性樹脂層から慣用の接着テープを用いて除去した。露出させた感光性樹脂層に上記実施例1で作製したアルミニウム蒸着フィルムの蒸着面を重ね合わせ、ヒートプレス機を用いて $100^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{kg重}/\text{cm}^2$ でラミネートし、PET支持体、感光性樹脂層、アルミニウム蒸着層、ポリビニルアルコール層およびケミカルマット化PET保護フィルム（カバーフィルム）からなる版を得た。この版の総厚みは $1.05\text{mm}$ であった。

#### 【0036】

##### IRアブレーション

まず前記原版からケミカルマット化PET保護フィルム（カバーフィルム）を剥離した。この時保護フィルム（カバーフィルム）のみが剥がれ、ポリビニルア



ルコール層とアルミニウム蒸着層は感光性樹脂層上に残っていた。この感光性樹脂層上を10倍ルーペで拡大して観察したところ、ポリビニルアルコール層とアルミニウム蒸着層に破れやキズは認められなかった。この版を、Cyrel Digital Imager Spark (BARCO社製) の回転ドラムにポリビニルアルコール層が表側に、支持体のPETフィルムが裏側なるように巻き付け、真空引き後、ダイオードレーザーで画像形成を行った。使用した本装置のレーザー出力は4.8 mW、レーザー解像度は2540 dpi、レーザースポット径は直径15  $\mu$ mであった。回転ドラムは1500 rpmで回転させた。IRアブレーション後、版を取り出して10倍ルーペで拡大して観察したところ、問題なくアルミニウム蒸着層がアブレーションされていることを確認した。

### 【0037】

#### 製版の実施

上記IRアブレーションした、デジタル画像マスクで覆われた感光性印刷版全面に、活性光線を3分間照射し、その後慣用の現像ユニット (TOMIFLEX; 富博産業社製現像機) で、25℃、2分間現像した。現像液には水道水を用いた。現像工程中、IRアブレーション層の残部 (アルミニウム蒸着層、ポリビニルアルコール層) および感光性樹脂層の非照射領域は除去され、活性光線の照射領域が残った。現像後、70℃で10分間乾燥後、活性光線で5分間照射した。

出来上がった凸版印刷版を10倍の拡大ルーペで検査した。2ポイントの凸部および凹文字、30  $\mu$ m幅の細線、100  $\mu$ mの直径の独立点および1561 dpi、1%網点全ての試験パターンが正確に形成されていた。

### 【0038】

#### 実施例2

##### アブレーション層の作製

ケミカルマット処理を施したPETフィルム (原反は東洋紡績製のE5002で厚さ125  $\mu$ m) にポリビニルアルコール (日本合成化学工業製ゴーセノールAH-12) / プロピレングリコール (旭電化製) / 界面活性剤 (第一工業製葉製エパン740) / 純水 = 8.75 g / 8.75 g / 0.01 g / 332.5 g の比率で溶解した水溶液をバーコーター #26 で塗布し、100℃、3分間乾燥

して、乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ の塗膜を形成し、次いで、この塗膜の面に、真空蒸着法により、アルミニウムを $500\mu\text{m}$ の厚みに蒸着した。この時の光学濃度(OD)は3.0であった。この光学濃度(OD)は白黒透過濃度計DM-520(大日本スクリーン(株)製造)によって測定した。

#### 【0039】

##### 参考例2

##### 原版の作製

参考例1と同様に厚さ $100\mu\text{m}$ のPETフィルム支持体(東洋紡績製E5002)、感光性樹脂層、ポリビニルアルコール層およびケミカルマット化PET保護フィルムから構成される感光性フレキシソ印刷版(Cosmolight NEO(東洋紡績製))のケミカルマット化PET保護フィルムを剥離し、更に下層のポリビニルアルコール層を感光性樹脂層から慣用の接着テープを用いて除去した。露出させた感光性樹脂層に上記実施例2で作製したアルミニウム蒸着フィルムの蒸着面を重ね合わせ、ヒートプレス機を用いて $100^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{kg重}/\text{cm}^2$ でラミネートし、PET支持体、感光性樹脂層、アルミニウム蒸着層、ポリビニルアルコール層およびケミカルマット化PET保護フィルム(カバーフィルム)からなる版を得た。この版の総厚みは $1.90\text{mm}$ であった。

#### 【0040】

##### IRアブレーション

まず、レリーフ深度を通常用いられる約 $0.8\text{mm}$ にするため上記フレキシソ版のPET支持体側から化学線(光源Philips・10R、 $365\text{nm}$ における照度 $7.5\text{mW}/\text{cm}^2$ )を20秒間照射することによって、裏露光を実施し、次にケミカルマット化PET保護フィルム(カバーフィルム)を剥離した。この時保護フィルム(カバーフィルム)のみが剥がれ、ポリビニルアルコール層とアルミニウム蒸着層は感光性樹脂層上に残っていた。この感光性樹脂層上を10倍ルーペで拡大して観察したところ、ポリビニルアルコール層とアルミニウム蒸着層に破れやキズは認められなかった。この版を、Cyrel Digital Imager Spark(BARCO社製)の回転ドラムにポリビニルアルコール層が表側に、支持体のPETフィルムが裏側なるように巻き付け、真空引き後、ダイオードレーザで画像形

成を行った。使用した本装置のレーザー出力は4.8mW、レーザー解像度は2540dpi、レーザースポット径は直径15 $\mu$ mであった。回転ドラムは1500rpmで回転させた。IRアブレーション後、版を取り出して10倍ルーペで拡大して観察したところ、問題なくアルミニウム蒸着層がアブレーションされていることを確認した。

#### 【0041】

##### 製版の実施

上記IRアブレーションした、デジタル画像マスクで覆われた感光性フレキシ印刷版全面に、化学線を15分間照射し、その後A&V（株）製現像機（StuckSystem）で、40℃、6分間現像した。現像液には、食器洗剤Cascade（米国P&G製）を1%添加した水道水を用いた。現像工程中、IRアブレーション層の残部（アルミニウム蒸着層、ポリビニルアルコール層）および感光性樹脂層の非照射領域は除去され、化学線の照射領域が残った。現像後、60℃で20分間乾燥し、化学線で5分間照射し、最後に表面粘着を除去するため殺菌灯を5分間照射した。この後、実施例1と同様にして、版の全面に化学線を照射し、さらに現像を行い、出来上がったフレキシ印刷版を10倍の拡大ルーペで検査したところ、2ポイントの凸部および凹文字、30 $\mu$ m幅の細線、100 $\mu$ mの直径の独立点および1561pi、1%網点全ての試験パターンが正確に形成されていた。

#### 【0042】

##### 実施例3

##### アブレーション層の作製

市販のアルミニウム蒸着CPPフィルム（中井工業製ケミライトS、フィルム厚み25 $\mu$ m、アルミニウム蒸着厚み750Å）を用いた。

※CPPフィルム：未延伸ポリプロピレンフィルム

#### 【0043】

##### 参考例3

##### 原版の作製

参考例1と同様にして感光性印刷版（プリンタイトEF95GC（東洋紡績製））の感光性樹脂層を露出させ、この面に上記アルミニウム蒸着フィルムの蒸着

面を重ね合わせ、ヒートプレス機を用いて80℃、100kg重/cm<sup>2</sup>でラミネートし、PET支持体、感光性樹脂層、アルミニウム蒸着層およびCPPフィルムからなる版を得た。この版の総厚みは0.98mmであった。

#### 【0044】

上記作製した原版のCPPフィルム（カバーフィルム）を剥離した。この時CPPフィルム（カバーフィルム）のみが剥がれ、アルミニウム蒸着層は感光性樹脂層上に残っていた。また、この感光性樹脂層上を10倍ルーペで拡大して観察したところ、アルミニウム蒸着層に破れやキズは認められなかった。次に、この裏露光後の版に、実施例1と同様にして、ダイオードレーザで画像形成（IRアブレーション）を行い、版を取り出して10倍ルーペで拡大して観察したところ問題なくアルミニウム蒸着層がアブレーションされていることを確認した。

この後、参考例1と同様にして、版の全面に活性光線を照射し、さらに現像を行い、出来上がった凸版印刷版を10倍の拡大ルーペで検査したところ、2ポイントの凸部および凹文字、30μm幅の細線、100μmの直径の独立点および156lpi、1%網点全ての試験パターンが正確に形成されていた。

#### 【0045】

##### 比較例1

下記表1に示す成分を用いて、カーボンブラック、ポリビニルアルコール（日本合成化学社製ゴーセノールGH-23、熱分解開始温度220℃、極限酸素指数22.5）及び可塑剤を含む分散液を調製した。該分散液を、ナンバー26のバーコーターでPETフィルム（厚さ125μm）に塗布し、100℃、3分間乾燥して、水を蒸発させ、平滑で無粘着の塗布膜（4.1g/m<sup>2</sup>の塗布量及び4.8の化学線領域の光学濃度）を得、つまりIRアブレーション層とPETフィルムからなるアブレーション用積層体を得た。

#### 【0046】

【表 1】

成分	配合量 g	水を除いた重量%	備考
GH-23 の 3% 水溶液	53.9	36.3	
ポリエチレングリコール#400	1.13	25.4	可塑剤
IPAノ 740	0.004	0.09	分散剤(界面活性剤)
カーボンブラック CW1	8.5	38.2	20%水分散液
蒸留水	36.0	—	

カーボンブラック CW1 : オリエント化学製

ポリエチレングリコール#400 : ナカライテスク製

IPAノ 740 : 第一工業製薬製

## 【0047】

## 参考例 5

## 原版の作製

上記比較例 1 で作製した IR アブレーション層が設けられた PET フィルム（カバーフィルム）及び参考例 1 と同じ感光性印刷版を使用し、ヒートプレス機を用いて約 100℃、100kg 重/cm<sup>2</sup>でラミネートし、PET 支持体、感光性樹脂層、IR アブレーション層および PET フィルム（カバーフィルム）からなる原版を得た。

次に、得られた原版のカバーフィルムである PET フィルム（カバーフィルム）を剥がし、参考例 1 と同様にして活性光線照射をする前に、IR アブレーション層を 10 倍ルーペで拡大して観察すると、一部が破れていた、多数のキズが発生していた。

さらに、参考例 1 と同様にして、活性光線照射後、現像したところ、現像液が多量のカーボンブラックで汚されたため、その現像液を次の版製造には使用できなかった。また、出来上がった凸版印刷版を 10 倍の拡大ルーペで検査したところ、前記の IR アブレーション層に発生したキズ等の影響により、所望とする画像以外の微小な凸部や、レリーフの欠損部が認められ、画像再現性の悪いものであった。

**【0048】****【発明の効果】**

以上の説明により明らかなように、本発明アブレーション用積層体を用いることにより、従来の設備や方法をそのまま利用でき、容易に、かつ高精度のマスク形成が可能であり、高品位の印刷画像が得られる印刷版やレリーフ板を得ることができる。また、現像液時の現像液の汚れが少ないので、複数枚を連続して現像することができる等、産業界に寄与すること大である。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】** 本発明 I R アブレーション用積層体の第1の具体例を示す模式断面図である。

**【図2】** 本発明 I R アブレーション用積層体であって、さらに離型層を有する具体例を示す模式断面図である。

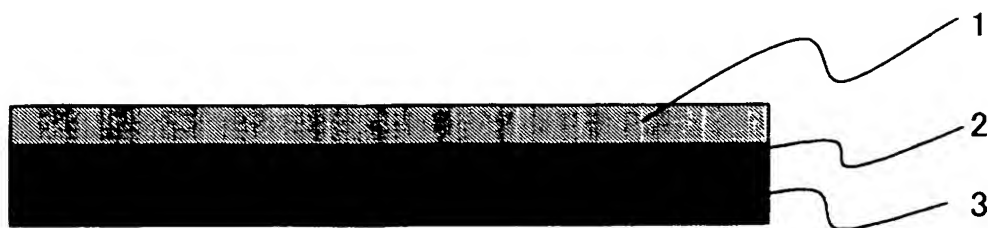
**【図3】** 本発明 I R アブレーション用積層体を感光性樹脂版に応用した模式断面図である。

**【符号の説明】**

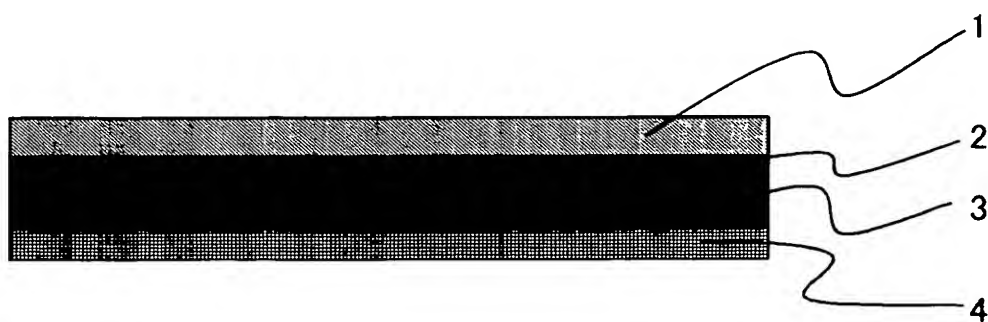
- 1 基材
- 2 非 I R 感受性高分子樹脂層
- 3 I R 吸収性金属層 ( I R アブレーション層)
- 4 離型層 (離型フィルム)
- 5 感光性樹脂層
- 6 支持体

【書類名】 図面

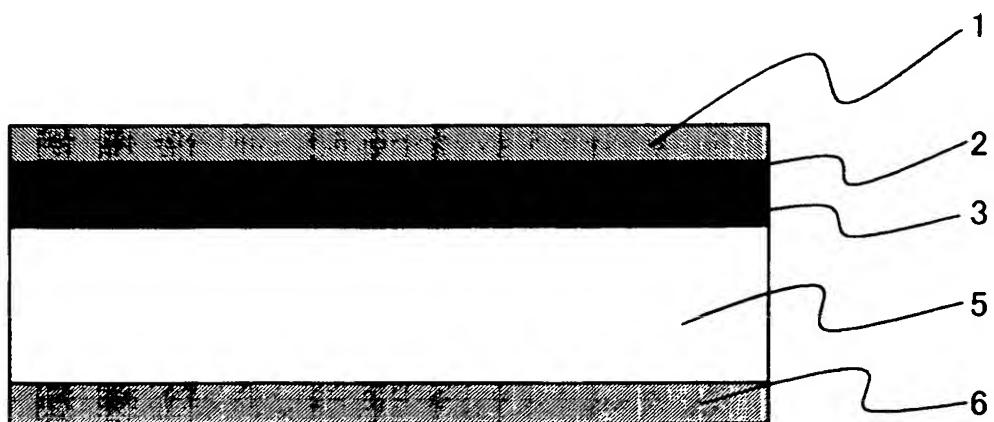
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 高品位の印刷画像が得られ、現像時の現像液の汚れを少なくでき、しかも種々の感光性樹脂層に応用できる積層体を提供すること。

**【解決手段】** ①少なくとも、基材および I R アブレーション層を有する I R アブレーション用積層体であって、前記 I R アブレーション層が、I R 吸収性金属層を含むことを特徴とする I R アブレーション用積層体。②基材と I R 吸収性金属層との間に非 I R 感受性高分子樹脂層を有している前記①記載の I R アブレーション用積層体。③ I R 吸収性金属層が金属蒸着層である前記①記載の I R アブレーション用積層体。④基材とは反対側の I R アブレーション層上に、離型層を有している前記①記載の I R アブレーション用積層体。

**【選択図】** 図 1



特願 2 0 0 2 - 2 0 7 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

- |           |                          |
|-----------|--------------------------|
| 1 . 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日      |
| [変更理由]    | 新規登録                     |
| 住 所       | 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号 |
| 氏 名       | 東洋紡績株式会社                 |
|           |                          |
| 2 . 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 9 日        |
| [変更理由]    | 名称変更                     |
|           | 住所変更                     |
| 住 所       | 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号 |
| 氏 名       | 東洋紡績株式会社                 |